

Пьезоэлектричество в белковых аминокислотах

© В.В. Леманов¹, С.Н. Попов¹, Г.А. Панкова²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Lemanov@mail.ioffe.ru

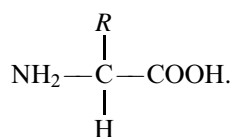
(Поступила в Редакцию 8 ноября 2010 г.)

Проведены измерения пьезоэлектрической активности белковых аминокислот и их соединений импульсным методом на частоте 10 МГц. При комнатной температуре пьезоэффект не наблюдается в α -глицине (нехиральная аминокислота) и в аминокислотах *L*-модификации: метионине, фенилаланине, триптофане. Высказано предположение, что это связано с затуханием упругих колебаний, которые возбуждаются в образцах за счет пьезоэффекта.

Работа поддержана грантом РФФИ № 08-02-00112.

Кристаллы белковых аминокислот существуют, как известно, в левой (*L*) и правой (*D*) модификациях, кроме α -глицина, т.е. они принадлежат к энантиомерным (хиральным) группам симметрии. Перечислим их: C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , D_2 , D_3 , D_4 , D_6 , T , O . Кристаллы с такой симметрией не имеют центра инверсии и должны обладать пьезоэлектрическими свойствами (см. образцы [1,2], а также работу [3]), которые описываются тензорами третьего ранга. (Уравнения прямого и обратного пьезоэффекта имеют соответственно вид $P_i = d_{ikl}\sigma_{kl}$ (упругое напряжение инициирует поляризацию) и $u_{kl} = d_{ikl}E_i$ (электрическое поле вызывает деформацию)).

Принято считать, что существует 20 белковых аминокислот, имеющих структурную формулу



Хотя некоторые авторы полагают, что число таких аминокислот доходит до 28, мы будем рассматривать традиционное их число 20. Эти аминокислоты приведены в таблице в соответствии с данными [4].

Для кристаллов белковых аминокислот предпочтительными, по-видимому, оказываются самые низкие классы энантиомерной симметрии, т.е. D_2 и C_2 .

В 1970 г. французские биофизики (лаборатория биофизики Университета в Ницце) опубликовали в журнале *Nature* работу [5] о пьезоэлектрическом эффекте в белковых аминокислотах. Авторы исследовали большое количество белковых аминокислот разных модификаций: *L*, *D* и *DL*. Для установления пьезоэлектрической активности использовался спектрометр ядерного квадрупольного резонанса (рабочая частота не указана). Измерения проводились, по-видимому, на реактивах. Во многих образцах пьезоэлектрическая активность не наблюдалась, что может быть в первую очередь связано с

большим затуханием упругих колебаний, возбуждаемых в образцах за счет пьезоэффекта.

Мы провели измерения пьезоэлектрического отклика не в реактивах белковых аминокислот или их соединений, имеющих, как правило, мелкодисперсную структуру, а в образцах, состоящих из крупных и мелких кристалликов, выращенных из водных растворах. Использовалась более или менее типичная процедура роста кристаллов [3]. Кристаллы выращивались при медленном охлаждении их насыщенных водных растворов от комнатной температуры до +4°C в термостате „LKB-Brommo“. Насыщенные водные растворы приготавливались при температуре 40°C. При выращивании крупных кристаллов скорость охлаждения составляла около 1°C

Белковые аминокислоты и их радикалы *R*

Аминокислота	Сокращение	Радикал <i>R</i>
Glycine	Gly	H
Alanine	Ala	CH ₃
Valine	Val	CH(CH ₃) ₂
Leucine	Leu	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
Isoleucine	Ile	CHCH ₃ CH ₂ CH ₃
Serine	Ser	CH ₂ OH
Threonine	Thre	CH(CH ₃)OH
Aspartic acid	Asp	CH ₂ COO ⁻
Glutamic acid	Glu	(CH ₂) ₂ COO ⁻
Asparagine	Asn	(CH ₂)CO(NH ₂)
Glutamine	Gln	(CH ₂) ₂ CO(NH ₂)
Lysine	Lys	(CH ₂) ₄ NH ₃ ⁺
Arginine	Arg	(CH ₂) ₃ NHC(NH ₂) ₂
Methionine	Met	(CH ₂) ₂ SCH ₃
Cysteine	CysSH	CH ₂ SH
Cystine	Cys	CH ₂ S ₂ CH ₂ CHCOONH ₂
Phenylalanine	Phe	CH ₂ C(CH ₃) ₅
Tyrosine	Tyr	CH ₂ C(CH ₃) ₄ OH
Tryptophan	Trp	Гетероциклические
Histidine	His	Сложные радикалы

в сутки, процесс длился около месяца. Мелкие кристаллы (1–0.1 mm) выращивались быстрее.

Для измерений пьезоотклика был использован импульсный спектрометр ядерного квадрупольного резонанса ИС-2. Образец в виде набора мелких кристалликов помещался в конденсатор, включенный параллельно в резонансный контур, на который подавались импульсы напряжения длительностью $4\mu\text{s}$ с радиочастотным заполнением с частотой 10 MHz и периодом следования от 100 до 200 ms. Амплитуда напряжения на контуре составляла в разных экспериментах от 1 до 2 kV при зазоре между пластинками конденсатора 12 mm. Регистрация сигналов пьезоэлектрического отклика с выхода спектрометра производилась с помощью многоканального аналого-цифрового преобразователя Regus X10. Использовался режим 16-кратного накопления при ширине канала $0.5\mu\text{s}$. В пьезоэлектрических кристаллах под действием радиочастотных импульсов возбуждаются упругие колебания за счет обратного пьезоэлектрического эффекта. После окончания импульса упругие колебания существуют еще в течение времени порядка нескольких $\Delta t(\mu\text{s}) \approx 10/\alpha$, где α — затухание упругих волн в (dB/ μs). Это „звучание“ регистрируется приемником за счет прямого пьезоэлектрического эффекта. Более или менее обычные величины затухания упругих волн в таких „мягких“ кристаллах, как кристаллы белковых аминокислот и их соединений, составляют порядка $\alpha \approx 10^{-1}$ dB/ μs при комнатной температуре и частоте 10 MHz. При таком затухании $\Delta t \approx 100\mu\text{s}$. Измерение этого времени позволяет оценить величину затухания, а величина сигнала пьезоотклика в момент $\Delta t = 0$ определяется константой электромеханической связи, т.е. зависит от пьезокоэффициентов упругих модулей и диэлектрической постоянной образца. Отметим, что в эксперименте такого типа при использовании мелкокристаллических образцов звучание образца имеет характер неупорядоченных эхо-сигналов. В связи с этим при измерении пьезоэлектрика мы регистрировали интегральный пьезоотклик по всему времени звучания, который зависит как от величины коэффициента электромеханической связи, так и от величины затухания упругих колебаний. Регистрируемый таким образом сигнал представляет собой спадающую со временем зависимость с нерегулярной структурой, состоящей из непрерывных всплесков разной интенсивности. Однако общий спад амплитуды сигнала следует экспоненциальному закону $A = A_0 \exp(-t/\tau)$, A_0 — амплитуда в момент окончания радиочастотного импульса, $\tau = 8.686/\alpha$, α — коэффициент затухания упругих колебаний в dB/ μs . Отметим при этом, что импульсы большой амплитуды, подаваемые на образец, приводят к перегрузке приемника, чувствительность которого восстанавливается примерно через $50\mu\text{s}$ („мертвое время“). В целом средняя чувствительность нашей установки составляла около 10^{-4} от пьезоотклика кварца.

Приведем перечень аминокислот или их соединений, в которых наблюдался пьезоэффект.

Перечень аминокислот и их соединений, в которых при $T = 295\text{ K}$ наблюдается пьезоотклик (исключение *L*-methionine: $T < 210\text{ K}$)

γ-Gly
L-Ala
L-Val
L-Leu
L-Ile · HCl
L-Ser · H₂SO₄
L-Thre
L-Asp
L-Glu
L-Asn · H₂O
L-Lys · HCl · 2H₂O
L-Arg · H₃PO₃
L-Cys · 2HCl
L-Met
L-Tyr · HCl
L-His

Пьезоэлектрическая активность отсутствовала в нехиральном α -Gly (кристаллы имеют симметрию C_{2h}), но наблюдалась в γ -Gly (симметрия C_3). Мы не измеряли две аминокислоты: *L*-glutamine (*L*-Gln) и *L*-cysteine (*L*-CysSH). По данным [5] *L*-Gln не обладал пьезоактивностью (возможно, это связано с большим затуханием упругих колебаний), а *L*-CysSH был пьезоактивным.

И в наших измерениях, и в работе [5] одинаковые отрицательные результаты по пьезоактивности наблюдались в образцах *L*-модификации: триптофане, фенилаланине и метионине. Это также может быть связано прежде всего с сильным затуханием упругих колебаний на нашей рабочей частоте 10 MHz, которые возбуждаются в образце за счет пьезоэффекта. Та же причина могла приводить к отсутствию наблюдаемого пьезоотклика в метионине при $T > 210\text{ K}$. Действительно, при затухании, например, 1 dB/ μs и „мертвом“ времени $50\mu\text{s}$ сигнал пьезоотклика уменьшится в 300 раз и может стать ненаблюдаемым. Хотя такая величина затухания при частоте 10 MHz на первый взгляд представляется завышенной, она является вполне разумной. В „мягких“ органических кристаллах с низкой температурой Дебая решеточное затухание при 10 MHz и при комнатной температуре, как уже отмечалось выше, может достигать величины порядка 10^{-1} dB/ μs , а дифракционные потери и отражения от необработанных граней могут довести эффективное затухание до величины порядка единиц dB/ μs (отметим, что эффективное затухание может быть существенно большим в мелкодисперсных реактивах). Такое затухание и приводит к невозможности наблюдения пьезоотклика.

Таким образом, на основании исследований, проведенных в [5] и в настоящей работе, можно сделать вывод, что все кристаллы энантиоморфных (хиральных) белковых аминокислот являются пьезоактивными. Отсутствие наблюдаемого пьезоотклика в *L*-Gln [5] и в *L*-Phe и

в L -Тгр ([5] и настоящая работа) можно связать с большим затуханием упругих колебаний, которые возбуждаются в кристаллах при измерении пьезоотклика.

Список литературы

- [1] V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **238**, 211 (2000).
- [2] V.V. Lemanov, S.N. Popov, G.A. Pankova. *Ferroelectrics* **285**, 207 (2003).
- [3] В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. *ФТТ* **44**, 10, 1840 (2002).
- [4] Г.В. Гурская. Структура аминокислот. Наука, М. (1956). 159 с. [G.V. Gurskaya. The molecular structure of amino acids. Consultant Bureau, N.Y. (1968). 190 p.]
- [5] D. Vasilescu, R. Cornillon, G. Mallet. *Nature* **225**, 635 (1970).